

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 664 081 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95100429.0**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A01N 33/12, //(A01N33/12, 57:02,55:00,53:00,51:00,47:02, 31:14)**

(22) Anmeldetag: **13.01.95**

(30) Priorität: **20.01.94 DE 4401542**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.07.95 Patentblatt 95/30**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **Hoechst Schering AgrEvo GmbH**  
**Mirastrasse 54**  
**D-13509 Berlin (DE)**

(72) Erfinder: **Sagenmüller, Alfons, Dr.**  
**Komotauerweg 8**  
**D-65451 Kelsterbach (DE)**

Erfinder: **Schubert, Hans-Herbert, Dr., Plum Village**

**D 7-22-3 Fukasawa,**  
**Setagaya-ku**  
**Tokyo 158 (JP)**

Erfinder: **Uzawa, Shigeru, Gardencourt 7-201**  
**1778-103 Yasashido-cho,**  
**Midori-ku**

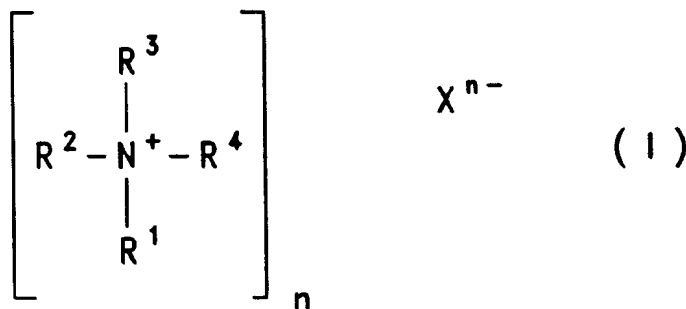
**Chiba-shi,**  
**Chibaa 299-31 (JP)**

Erfinder: **Saito, Kenichi**  
**5-16 Senzawa**

**Mobara-shi,**  
**Ciba 299-41 (JP)**

(54) **Synergistische Kombinationen von Ammoniumsalzen.**

(57) Die Erfindung betrifft insektizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an  
A) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel I,



in Kombination mit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, welche die Verbindungen Silafluofen (4-Ethoxyphenyl-[3-(4-fluor-3-phenoxy-phenyl)-propyl]-dimethyl-silan), MTI-732, Imidacloprid, Ethofenprox (Trebond, MTI-500, (2-(4-Ethoxyphenyl)-2-methylpropyl-3-phenoxybenzylether), PP 682 (ICI-A5682), TI304, natürliche oder synthetische Pyrethroide und Phosphorsäureester umfaßt.

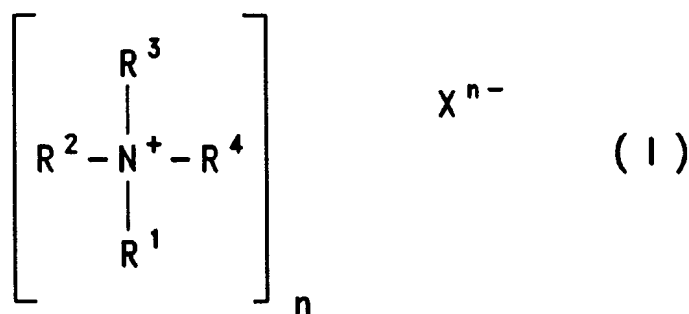
EP 0 664 081 A2

Die in neuerer Zeit aufgefundenen Insektizide unterschiedlicher Strukturklassen verfügen über eine gute insektizide Wirkung und wirken gegen materialzerstörende Insekten. Trotzdem besteht ein Bedarf an Mitteln, die die gleiche Wirkung bereits bei geringeren Aufwandmengen erzielen.

Es wurden nun neue Kombinationen von Ammoniumsalzen und Insektiziden gefunden, die überraschend starke synergistische Wirkungen bei der Bekämpfung von materialzerstörenden Insekten aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit insektizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an

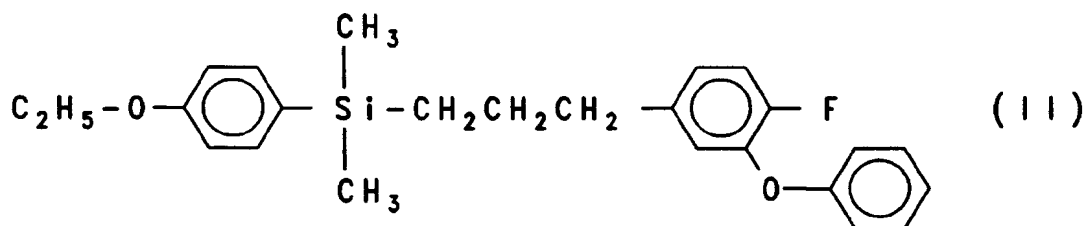
A) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel I,



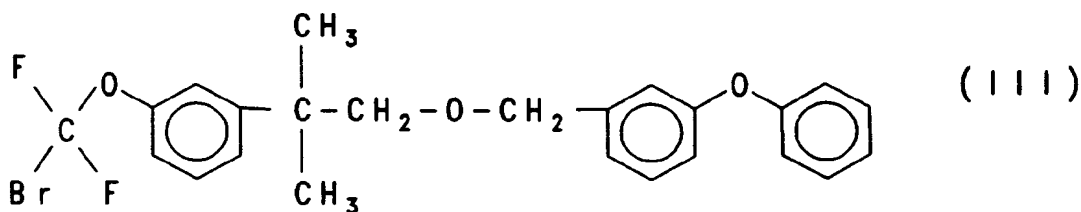
worin  $R^1 - R^4$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen über eine C-N-Bindung gebundenen organischen Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten, wobei mindestens einer der Reste  $R^1 - R^4$  von Wasserstoff verschieden ist,  $X^{n-}$  das Anion einer anorganischen oder organischen n-basisgen Säure und n 1, 2 oder 3 ist,

in Kombination mit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, welche die Verbindungen

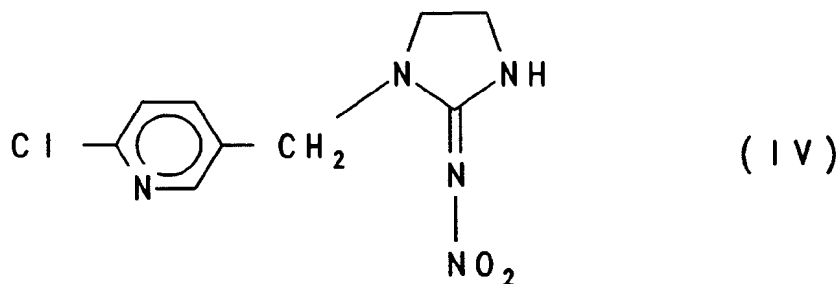
B) Silafluofen (4-Ethoxyphenyl-[3-(4-fluor-3-phenoxy-phenyl)-propyl]-dimethylsilan, Formel II),



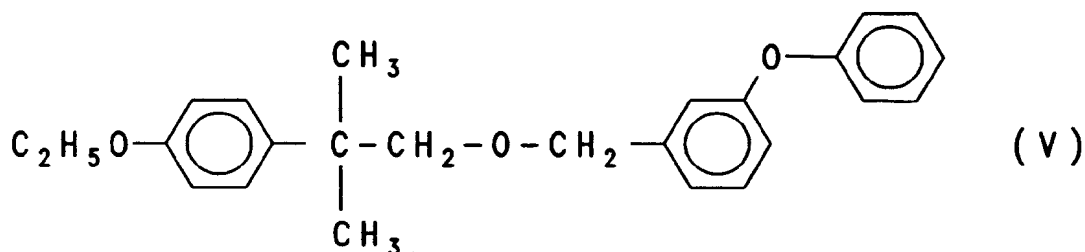
C) MTI-732 (Formel III),



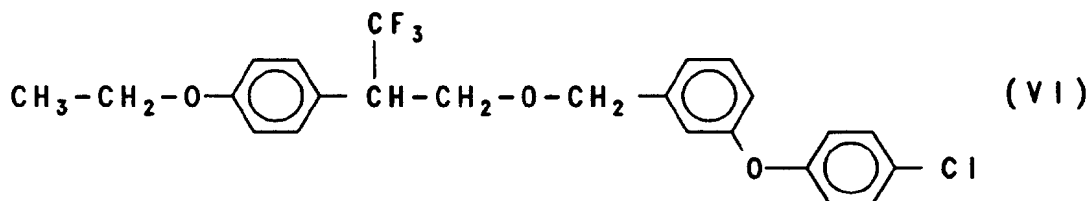
D) Imidacloprid (Formel IV),



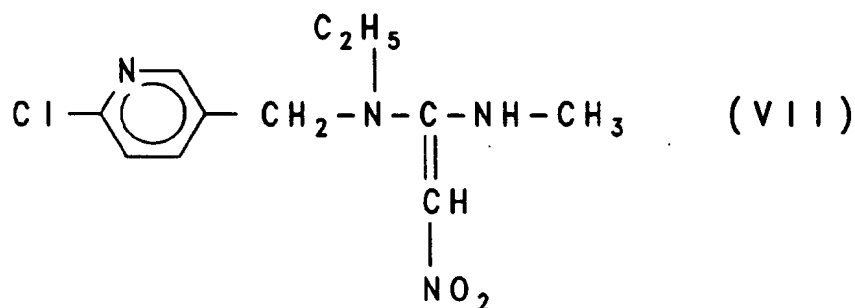
E) Ethofenprox (Trebon, MTI-500, (2-(4-Ethoxyphenyl)-2-methylpropyl-3-phenoxybenzylether, Formel V),



25 F) PP 682 (ICI-A5682, Formel VI),



G) TI304 (Formel VII),



50 H) natürliche oder synthetische Pyrethroide und  
I) Phosphorsäureester umfaßt.

Bei den Verbindungen vom Typ A handelt es sich vorzugsweise um Ammoniumsalze, worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl; (C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>)-Aralkyl, wie Benzyl; (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkyl; [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>x</sub>-H oder [-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O]<sub>x</sub>-H und x = 1, 2 oder 3 ist, bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Salze, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, insbesondere Methyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl, insbesondere Decyl oder Benzyl bedeuten.

Als Anionen  $X^{n-}$  werden bevorzugt  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $COO_2^{2-}$ ,  $SCN^-$ , insbesondere  $Cl^-$ .

Bei den Verbindungen vom Typ A sind die folgenden Verbindungsgruppen von besonderem Interesse:

1) Primäre Ammoniumsalze, wie z.B.

- Stearylammmoniumacetat (Genamin®-SH 500 A),
- Oleylammoniumacetat (Genamin®-OL 500 A),
- Talgfettaminacetat (Genamin®-TA 500 A),
- Cocosfettaminoleat (Genamin®-CC 500 E),
- Cocosfettaminacetat (Genamin®-CC 500 A) und
- Talgfettpropylendiaminoacetat (Genamin®-TAP 500 E).

2) Sekundäre Ammoniumsalze, wie z.B. Präpagen®-WKL-Marken (verschiedene Dialkylammoniumchloride).

3) Tertiäre Ammoniumsalze, wie z.B. Cetyldimethylammoniumchlorid oder Oleyldimethylammoniumchlorid.

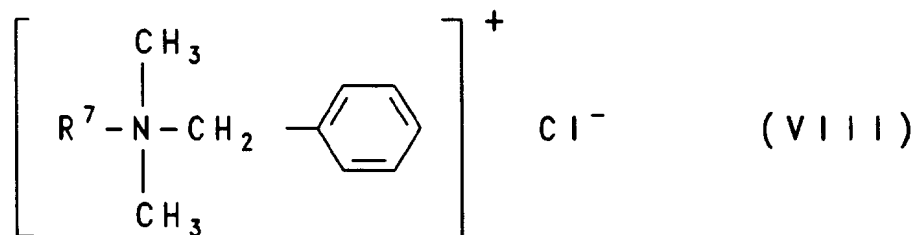
4) Quartäre Ammoniumsalze, wie z.B.

- Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Dodigen 1383®),
- Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Dodigen 2544®),
- Sojaalkyltrimethylammoniumchlorid (Dodigen 5594®),
- Kokosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid (Dodigen 226®),
- Kokosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid (Dodigen 5462®),
- Kokosalkyl-2,4-dichlorbenzyldimethylammoniumchlorid (Dodigen 1509®),
- Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid (Dodigen 1828®),
- Dikokosalkyldimethylammoniumchlorid (Dodigen 1490®),
- Distearylammoniumchlorid (Präpagen WK®),
- quart. Dialkylammoniumchlorid (Präpagen WKL®) und
- Ditalgfettalkyldimethylammoniumchlorid (Präpagen WKT®);
- Dodigen®, Präpagen®- und Genamin®-K-Marken wie Genamin®-KDM-F (verschiedene Alkyltrimethylammoniumchloride) oder
- Distearylammoniumchlorid (Genamin®-DSAC) und
- Didecylmethylpolyoxyethylammoniumpropionat (Dodigen® 3519);

Präpagen® WK 1852, WKL, WKT (verschiedene Difettsäuredimethylammoniumchloride), sowie unterschiedliche Benzyltrimethylammoniumchloride des Typs Dodigen® 1611 und 2809.

Diese und weitere erfindungsgemäß in Betracht kommende primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Ammoniumsalze sind in McCutcheon's - Emulsifiers & Detergents, (1991), Gen Rock, beschrieben.

Von speziellem Interesse ist der Einsatz der Verbindung A1 (Sanisol B-50®, [Alkyl-Benzzyldimethylammoniumchlorid] der Formel (VIII))



worin

$\text{R}^7$  ( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ )-Alkyl bedeutet.

Bei den Verbindungen vom Typ H handelt es sich vorzugsweise um Pyrethroide wie (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl(1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat [Deltamethrin], Acrinathrin, Allethrin, Alphamethrin, Bioallethrin, (s)-Cyclopentenyl-Isomer, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin,  $\alpha$ -Cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl 2,2-dimethyl-3-(2-chloro-2-trifluoromethylvinyl)-cyclopropanecarboxylat (FMC 54800), Fenprothrin, Fenfluthrin, Flumethrin, Permethrin, Resmethrin, Fenvalerate oder Tralomethrin.

Acrinathrin, Tralomethrin, Permethrin und Cypermethrin sind bevorzugte Pyrethroide; insbesondere bevorzugt sind Fenvalerate, Tralomethrin und Deltamethrin.

Bei den Verbindungen vom Typ I handelt es sich vorzugsweise um Phosphorthioate wie z. B. Chlorpyrifos, Triazophos und Isazophos.

Die erfindungsgemäßen Mittel können einen oder mehrere Kombinationspartner neben den Ammoniumsalzen enthalten. Silafluofen und die Ammoniumsalze sind im Handel erhältlich.

5 Die Verbindung Ethofenprox (MTI-500, Trebon) wird im "Farm Chemicals Handbook", Willoughby (1991) beschrieben.

Die Verbindung MTI-732 wird in der DE 3 708 231 beschrieben.

Die Verbindung Imidacloprid wird in der EP 0 192 060 beschrieben.

10 Die Verbindung PP682 (ICI-A5682) ist aus der GB 2187452, GB 2178739 sowie der EP 0 211 561 bekannt.

Die Verbindung TI-304 ist aus der EP 0 302 389 und der EP 0 375 613 bekannt.

Die restlichen Kombinationspartner sind aus "The Pesticide Manual", 9th ed. British Crop. Protection Council (1991), bekannt.

15 Der Einsatz von Mischungen, die synergistische Effekte verursachen, ist mit großen wirtschaftlichen, aber auch ökologischen Vorteilen verbunden.

Unter Synergismus versteht man die sich gegenseitig verstärkende Wirkung von zwei oder auch mehr Stoffen. Im vorliegenden Fall bewirkt die kombinierte Anwendung von zwei oder mehr Verbindungen, daß die Aufwandmenge der Insektizide reduziert werden kann und trotzdem die gleiche insektizide Wirkung erreicht wird, bzw. daß mit den gleichen Aufwandsmengen der Insektizide eine höhere als die zu erwartende  
20 additive Wirkung der einzeln eingesetzten Wirkstoffe erzielt wird. Die Reduktion der Aufwandsmengen betrifft beide Kombinationspartner.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität besonders bevorzugt zur Bekämpfung von Insekten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen.

25 Die folgenden Anwendungsgebiete sind von besonderem Interesse: Präventive und kurative Behandlung von Holz, sowie Behandlung von Boden.

Die Mittel sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

30 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Lactrodectus mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Agras* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.

35 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare* und *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus* und *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

40 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus asotus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis* und *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Oxya* spp. und *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

45 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp. und *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp. und *Damalinae* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis* und *Thrips tabaci*.

50 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp., *Leptocoris* spp., *Nezara viridula* und *Scotinophara quadrata*.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelus bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*,  
55 *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp. und *Sogatella furcifera*.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*,  
5 *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephesia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana* und *Cnaphalocrocis medinalis*, *Chilo* spp., *Sesamia inferens*, *Tryporyza* spp. und *Parnara gutata*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*,  
10 *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psyllodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*,  
15 *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptus oryzae* und *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* und *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*,  
20 *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hypobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hydrellia* spp. und *Chlorops oryzae*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis* und *Ceratophyllus* spp. Aus der Ordnung  
25 der Arachnida z.B. *Scorpio maurus* und *Latrodectus mactans*.

Die meisten holzerstörenden Insekten gehören zu den Coleoptera, Lepidoptera und Isoptera, zu denen die Termiten gehören.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise

- gegen holzerstörende Termiten, wie z.B. *Reticulitermes*, *Coptotermes* und *Cryptotermes*,
- 30 - gegen Vertreter der Unterklasse der Cerambycidae, wie z.B. *Hylotrupes bajulus* (Hausbock),
- gegen Vertreter der Unterklasse der Anobiidae, wie z.B. *Anobium punctatum* (Gewöhnlicher Nagelkäfer),
- gegen Vertreter der Unterklasse der Ipidae, wie z.B. *Xyloterus lineatus* (Gestr. Nadelnutholzbockkäfer),
- 35 - gegen Vertreter der Unterklasse der Platypodidae, wie z.B. *Platypus cylindrus* (Kernholzkäfer),
- gegen Vertreter der Unterklasse der Siricidae, wie z.B. *Paururus* spp. (Gemeine Holzwespe)
- gegen Vertreter der Unterklasse der Bostrychidae, wie z.B. *Bostrychus capucinus* (Kapuzinerkäfer),
- gegen Vertreter der Unterklasse der Lyctidae, wie z.B. *Lyctus brunneus* (Brauner Splintholzkäfer), eingesetzt.

Die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Kombinationen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Aus praktischen Gründen wählt man jedoch Mengenverhältnisse der Kombinationspartner zu den Ammoniumsalzen zwischen 20:1 bis 1:5000, vorzugsweise zwischen 10:1 und 1:1000, insbesondere bevorzugt zwischen 10:1 und 1:25. Für den Kombinationspartner Silafluofen liegt das Verhältnis zu den Ammoniumsalzen vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:1000, besonders bevorzugt  
45 zwischen 1:2 und 1:500 (Silafluofen : Ammoniumsalz).

Die erfindungsgemäßen Mittel können in den üblichen, dem Fachmann geläufigen Zubereitungen in den Handel gebracht werden. Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher infrage:

50 Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SC), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Ölformulierungen, Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), (EW), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in  
55 Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Diemethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen, unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylaurylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaurylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxyethylensorbitester.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenolsulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Cadodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Als Inertmittel kann insbesondere Glycolsäure-n-butylester, Polyglycolether oder Dipropylenglycolmonoethylether verwendet werden.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubbörmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen und handelsfertige Ölformulierungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden bevorzugt als wasserverdünnbare Konzentrate oder Fertiglösungen in den Handel gebracht. Die formulierten Mittel enthalten dabei die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen beispielsweise zu 0,1 bis 80 Gew.-%.

Bei insektiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 50 %.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, dem Anwendungsgebiet, z.B. zur Behandlung von Holz, Boden oder Pflanzen variiert die erforderliche Aufwandmenge an Wirkstoff. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken:

1) bei der Behandlung von Holz zwischen 0,00001 g/m<sup>2</sup> und 10 g/m<sup>2</sup>.

2) bei der Behandlung von Boden zwischen 0,0001 g/m<sup>2</sup> und 100 g/m<sup>2</sup>.

3) bei der Behandlung von Pflanzen zwischen 1 g/ha und 1000 g/ha.

Die Anwendungskonzentration kann zwischen 0,1 ppm ( $\approx$ 0,0001 g/l) und 10.000 ppm ( $\approx$ 10 g/l) schwanken, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5.000 ppm.

5 Eine Kombination der Wirkstoffe bedeutet, daß die insektiziden Wirkstoffe gemeinsam ausgebracht oder als sogenannte split-Applikation einige Tage nacheinander ausgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können bei Bedarf mit weiteren Wirkstoffen, vorzugsweise mit Fungiziden und anderen Insektiziden kombiniert werden. Sofern nichts anderes angegeben wird, bedeuten %-Angaben Gewichtsprozent. Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert, ohne daß diese  
10 darauf beschränkt wäre:

#### Beispiel 1

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen holzerstörende Termiten.

15

Als Prüfinsekt wurde *Reticulitermes speratus* verwendet. Arbeitertiere wurden zusammen mit einer Filterpapierunterlage, die 5 sek. in die das entsprechende Mittel enthaltende Lösung getaucht worden waren, in einem Glasbehälter bei 27 °C plaziert. Pro Wiederholung wurden 5 Tiere eingesetzt. Jeder Ansatz wurde 2-4 mal wiederholt. Die Anzahl der überlebenden Tiere wurde 1 Tag nach der Applikation bestimmt.  
20 Deutlich geringere Mengen der erfindungsgemäßen Kombinationen erzielten das gleiche Resultat oder bessere Ergebnisse als die Einzelkomponenten.

Tabelle 1

25

30

35

40

45

50

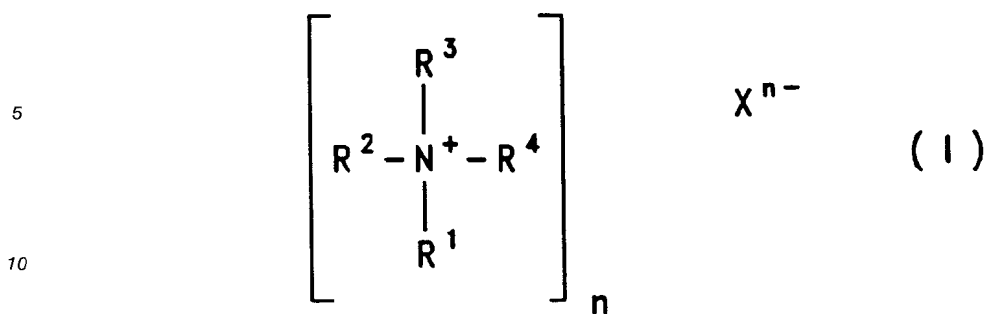
Insektizide Wirkung der erfindungsgemäßen Kombinationen gegen <i>Reticulitermes speratus</i> .		
Verbindung	Konz. (ppm a.i.)	% Wirkung
Alkyl-benzyl-dimethyl ammonium-chloride (A1)	10	0
	1000	80
	5000	100
Silafluofen	2,5	30
Imidacloprid	25	30
Tralomethrin	0,5	20
Permethrin	2,5	60
Silafluofen + A1	2,5 + 10	100
	2,5 + 1000	100
Imidacloprid + A1	25 + 10	30
	25 + 1000	100
	25 + 5000	100
Tralomethrin + A1	0,5 + 10	50
	0,5 + 1000	70
	0,5 + 5000	100
Permethrin + A1	2,5 + 10	50
	2,5 + 1000	100
	2,5 + 5000	100

#### Patentansprüche

55

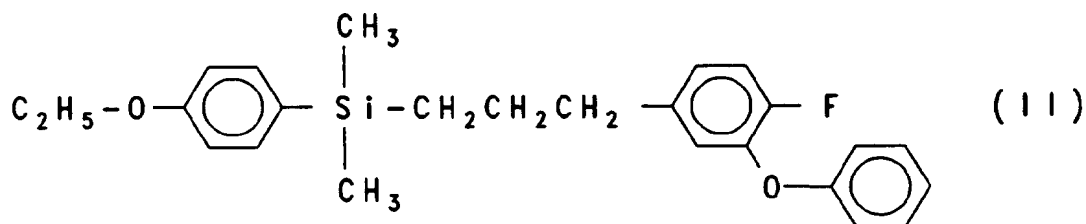
1. Insektizide Mittel, gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an  
A) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel I,



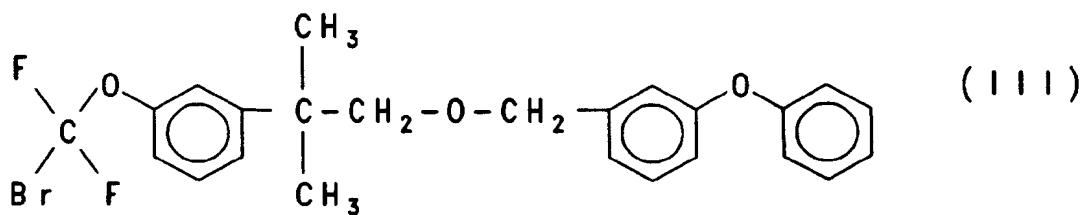


15 worin  $R^1$  -  $R^4$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen über eine C-N-Bindung gebundenen organischen Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten, wobei mindestens einer der Reste  $R^1$  -  $R^4$  von Wasserstoff verschieden ist,  $X^{n-}$  das Anion einer anorganischen oder organischen n-basischen Säure und n 1, 2 oder 3 ist, in Kombination mit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe, welche die Verbindungen

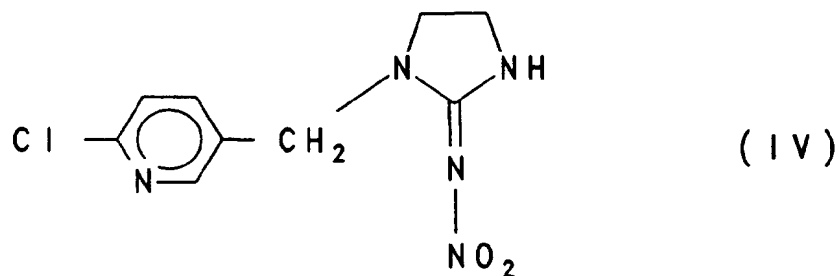
20 B) Silafluofen (4-Ethoxyphenyl-[3-(4-fluor-3-phenoxy-phenyl)-propyl]-dimethyl-silan, Formel II),



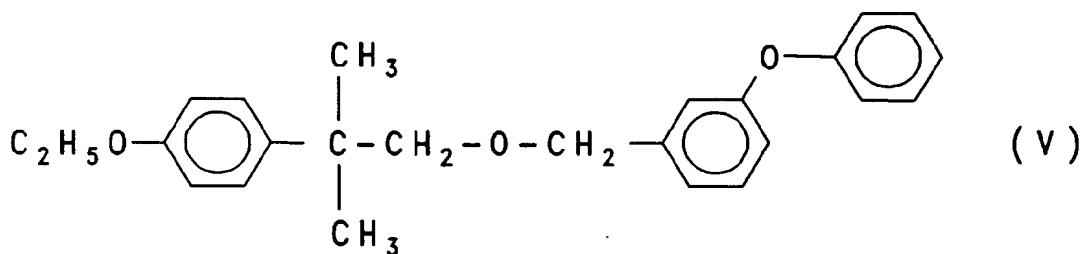
30 C) MTI-732 (Formel III),



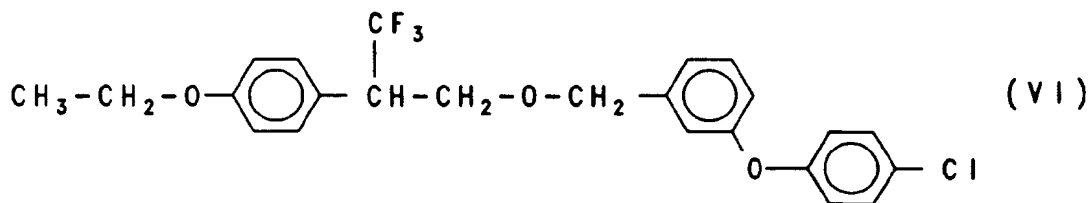
45 D) Imidacloprid (Formel IV),



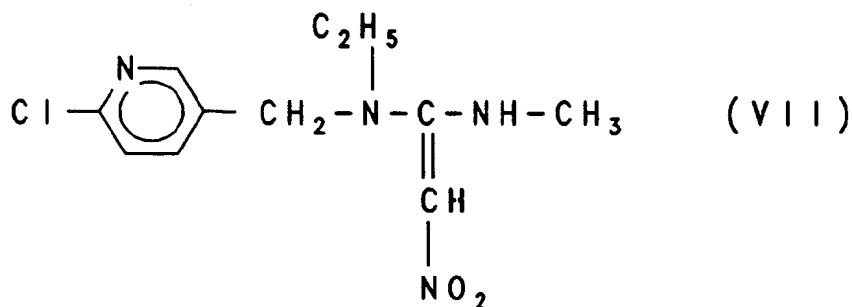
55 E) Ethofenprox (Trebon, MTI-500, (2-(4-Ethoxyphenyl)-2-methylpropyl-3-phenoxybenzylether, Formel V),



F) PP 682 (ICI-A5682, Formel VI),



G) TI304 (Formel VII),



H) natürliche oder synthetische Pyrethroide und

I) Phosphorsäureester umfaßt.

- 40
2. Insektizide Mittel gemäß Anspruch 1, die als Verbindung der Formel I quaternäre Ammoniumsalze enthalten.
  3. Insektizide Mittel gemäß Anspruch 1, worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl; (C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>)-Aralkyl, wie Benzyl; (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alkyl; [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>x</sub>-H oder [-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O]<sub>x</sub>-H und x = 1, 2 oder 3 ist, bedeuten.
  4. Insektizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindung A1 (Alkyl-Benzoldimethylammoniumchlorid) in Kombination mit Silafluoren enthalten.
  5. Insektizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe im Gewichtsverhältnis 20:1 bis 1:10000 enthalten.
  6. Insektizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis 20:1 bis 1:5000 beträgt.
  7. Insektizide Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 50 Gew.-% Wirkstoffgemisch und 99,5 - 50 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel für Zubereitungen als versprühbaren Lösungen enthalten.
- 55

8. Verfahren zur Bekämpfung von schädlicher Zerstörung, die durch Insekten verursacht wird, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu behandelnde Holz, Boden oder Pflanzen eine wirksame Menge eines Mittles gemäß Anspruch 1 aufbringt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die synergistische Mischung in einer Aufwandmenge von 15 bis 600 l/m<sup>3</sup> Holz aufbringt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Spritzbrühen anwendet, die 0,001 bis 1000 g/l der Wirkstoffkombination enthalten.
- 10 11. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von materialzerstörenden Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe gemeinsam oder kurz nacheinander ausgebracht werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55